



DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 38 42 825.3
②2 Anmeldetag: 20. 12. 88
④3 Offenlegungstag: 20. 7. 89

Behördenvermerk

DE 3842825 A1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
08.01.88 DE 38 00 317.1

⑦1 Anmelder:
Fried. Krupp GmbH, 4300 Essen, DE

⑦2 Erfinder:
Zeitsch, Karl Joachim, Dr.-Ing., 5000 Köln, DE

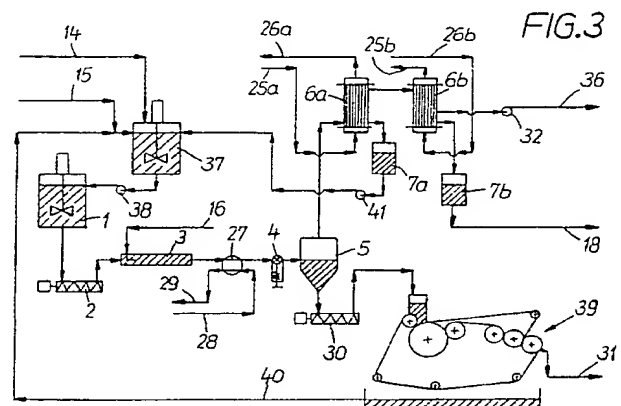
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Furfural

Bei den üblichen Verfahren zur Herstellung von Furfural sind aufgrund der langsam ablaufenden Reaktionen lange Verweilzeiten und damit sehr große Reaktoren erforderlich im Verhältnis zur produzierten Menge an Furfural. Darüber hinaus ergeben sich Probleme für die Lagerung und die Weiterverarbeitung durch die mit Schwefelsäure beladenen Reststoffe. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren von Furfural hoher Konzentration anzugeben mit einem wesentlich geringeren Verhältnis von Reaktionsraum zu Produktionsrate. Darüber hinaus sollen praktisch säurefreie Reststoffe erreicht werden.

Dies wird dadurch erreicht, daß vorzerkleinerter Rohstoff mit etwa 2%iger Schwefelsäure gemischt und bei Temperaturen zwischen 170 und 230°C in einem Strömungsreaktor aufgeschlossen wird und nach Zwischenkühlung der größte Teil des gebildeten Furfurals in einem Entspannungsverdampfer abgetrennt wird. Die Rückstandssuspension wird entfeuchtet und ggf. anschließend gewaschen. Dadurch ist bei praktisch 100%iger Säurerückführung eine sehr hohe Furfuralausbeute möglich.

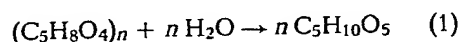
Das Verfahren wird eingesetzt zur großtechnischen Gewinnung von Furfural aus Pentosane enthaltenden Rohstoffen und landwirtschaftlichen Abfallprodukten, wie z. B. Hafer- schalen, Maiskolbenrückständen, Bagasse, Holzabfällen oder Stroh.



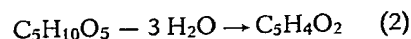
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Furfural aus Pentosane enthaltenden Rohstoffen durch Hydrolyse und Dehydrierung in einem sauren Medium und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Großtechnisch wird Furfural aus landwirtschaftlichen Abfallprodukten wie zum Beispiel Haferschalen, Bagasse, Maiskolbenrückständen, Holzabfällen oder Stroh hergestellt. Diese Materialien enthalten Pentosane, die zunächst unter Wasseraufnahme zu Pentose hydrolysiert werden nach Gleichung:



Aus dieser Pentose entsteht in einer Folgereaktion unter Wasserabgabe das Furfural nach Gleichung:



Ein solcher Prozeß wird entweder chargenweise oder kontinuierlich durchgeführt. Bei dem heute noch weltweit am meisten benutzten Chargenprozeß von QUAKER OATS, beschrieben von H. J. Brownlee, Carl S. Miner in Industrial Development of Furfural, Ind. Engng. Chem. 40 (1948) 201–204, wird zerkleinerter und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteter Rohstoff bei 153°C (ca. 5 ATM) mit Wasserdampf behandelt, wobei der Reaktor zur Umwälzung des Rohstoffs langsam rotiert. Wasserdampfeinspeisung und Produktdampfaustritt erfolgen über die Wellenstümpfe. Die Prozeßdaten für die ersten Versuche ergaben sich aufgrund vorhandener, rotierender Druckbehälter und wurden für die großtechnische Produktion beibehalten. Bei den genannten Prozeßbedingungen beträgt die Behandlungsdauer einer Charge etwa 5 Stunden.

Das viel später entwickelte kontinuierliche Verfahren von ESCHER WYSS oder ROSENLEW übernahm das QUAKER-OATS-Prinzip einer Bedämpfung der mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Rohstoffpartikel, bedient sich aber hoher Schachtreaktoren, wobei der Rohstoff oben durch eine Schleuse in den Reaktor eintritt, durch von unten einströmenden Wasserdampf im Fließbettzustand gehalten wird und unten durch Düsen austritt. Solche Reaktoren arbeiten bei Temperaturen bis 184°C bei (bei etwa 11 ATM). Die Verweilzeit beträgt etwa eine halbe Stunde. Offensichtliche Schwachpunkte sind die Ein- und Ausschleusung des festen Rohstoffs und die Tatsache, daß der Wasserdampfstrom nicht nur als Reaktant, sondern gleichzeitig als Trägermedium dient, was eine wenig vorteilhafte Kopplung eines chemischen Prozesses mit einem mechanischen Vorgang bedeutet. Aus der Tatsache, daß die Partikelgröße des Rohstoffs nicht einheitlich ist, ergibt sich eine breite Verweilzeitverteilung für die einzelnen Partikel mit vielen negativen Folgen für den chemischen Prozeß.

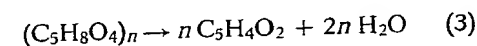
Neben den genannten Verfahren zur Herstellung von Furfural sind eine Reihe von Prozessen bekannt, bei denen Furfural als (nicht vermeidbares) Nebenprodukt anfällt. Das ist beispielsweise der Fall bei der Reinigung von Abwässern der Holzverarbeitenden Industrie oder der Herstellung von Äthanol. Bei einem Verfahren zur Produktion von Glucose (einem Zwischenprodukt im Äthanolprozeß), wie es in einem Bericht "High Temperature Acid Hydrolysis of Biomass Using an Engineering-Scale Plug Flow Reactor: Results of Low Solids

Testing" von Brennan, Hoagland and Schell über großtechnische Versuche beschrieben ist (Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 17; 1986) fällt Furfural in geringen Mengen als Nebenprodukt an und ist insofern als nützlich bezeichnet, als es zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit (Erhöhung des Cash Flow) der Äthanolanlage beiträgt. Bei dem dort beschriebenen Verfahren wird zerkleinertes Holz zusammen mit verdünnter Schwefelsäure in einem "Plug-Flow Reactor" unter Druck mit gesättigtem Dampf erwärmt. In dem Reaktor erfolgt die Hydrolyse von Cellulose zu Glucose, dem Vergärungsprodukt für die anschließende Äthanolherstellung. Das Wasser wird durch Entspannung in einem Entspannungsgefäß als Dampf abgetrennt. Dieser Dampf enthält kleinere Mengen Furfural geringer Konzentration, das bei der Hydrolyse von Cellulose zu Glucose zwangsläufig anfällt.

Aus der US-PS 45 33 743 ist ferner ein Furfural-Prozeß bekannt, bei welchem Furfural aus einer Pentoselösung hergestellt wird. Die Gewinnung der Pentoselösung aus einem pentosanhaltigen Feststoff muß diesem Verfahren vorausgehen und ist nicht näher beschrieben. Es wird bei diesem Verfahren eine feststofffreie Pentoselösung nach dem Durchlauf durch den Reaktor ohne Dampfphasenbildung unter Wärmeentzug entspannt. Die Ausbeute an Furfural ist verfahrensbedingt relativ gering, ebenso die Furfural-Konzentration.

Sowohl das Chargen-Verfahren, der kontinuierliche Prozeß sowie die Versuche zur Herstellung von Äthanol mit einem Plug Flow Reaktor werden im sauren Medium durchgeführt, meist unter Verwendung von Schwefelsäure, weil die Geschwindigkeiten der Reaktionen nach den Gleichungen (1) und (2) der Wasserstoffionenkonzentration direkt proportional ist. Eine Beschleunigung speziell der Reaktion nach der Gleichung (2) ist wünschenswert, weil sie als langsamster Vorgang die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmt.

Aus den Reaktionsgleichungen (1) und (2) ergibt sich für die Gesamtreaktion der Herstellung von Furfural aus Pentosane enthaltende Rohstoffen die Gleichung:



Aus dieser Reaktionsgleichung geht hervor, daß die maximal mögliche Furfuralausbeute bei 72,7% des Pentosans liegt. In der Praxis wird bestensfalls ein Drittel dieses Wertes erreicht. Da selbst sehr gute Furfural-Rohstoffe wie Haferschalen und Maiskolbenrückstände nur ca. 32% Pentosan enthalten, liegt die tatsächlich erreichbare Furfuralausbeute bei maximal 10% des verarbeiteten Rohstoff-Trockengewichts. Aus dieser Tatsache und den äußerst geringen Schüttgewichten von ca. 250 kg/m³ erklären sich zusammen mit den üblichen Reaktor-Füllungsgraden von ca. 50% und Verweil- bzw. Reaktionszeiten bis zu 5 Stunden die bei herkömmlichen Verfahren sehr großen Reaktorvolumina. Nachteilig sind diese großen Reaktoren im Hinblick auf den Platzbedarf, und da sich aufgrund der Druck- und Korrosionsbedingungen ein sehr hoher Investitionsaufwand ergibt. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren sind die mit Schwefelsäure beladenen Reststoffe.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Furfural in einer möglichst hohen Konzentration mit minimalen Investitions- und wesentlich verringerten Produktionskosten herzustellen.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren nach dem Hauptanspruch gelöst. Es konnte gefunden werden, daß die Ausbeute der Gesamtreaktion entscheidend gesteigert

gert werden kann, wenn man die mit verdünnter (z.B. 2%-iger) Schwefelsäure vermischten Rohstoffe in einem kontinuierlich arbeitenden Strömungsreaktor bei Temperaturen zwischen 170 und 230°C, vorzugsweise zwischen 210 und 230°C behandelt. Es können damit sehr kurze Reaktions- bzw. Verweilzeiten bis in den Sekundenbereich realisiert werden. Schon oberhalb 170°C ergeben sich erhebliche Vorteile gegenüber den herkömmlichen Furfuralprozessen. Es konnte gefunden werden, daß das Optimum bei Temperaturen zwischen 210 und 230°C liegt. Über 230°C sollte die Reaktionstemperatur jedoch nicht liegen, da oberhalb von 230°C Furfural in saurem Medium stark polymerisieren würde, was die Ausbeute vermindern und zu höchst problematischen Verkrustungen der Reaktorwände führen würde.

Das Verhältnis von erforderlichem Reaktionsraum zu Produktate ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der kurzen Verweilzeit entsprechend günstig. Auch in dem Verfahren entsprechend der US-PS 45 33 743 ist ein vergleichbarer Reaktionsraum verwirklicht, jedoch bei weit geringerer Produktionsrate, d.h. bei wesentlich geringerer Ausbeute und viel niedrigerer Furfural-Konzentration.

Neben der sehr kurzen Reaktionszeit weist das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber herkömmlichen Verfahren weitere, entscheidende Vorteile auf. So ist die Ausbeute drastisch höher als bisher in der Furfural-Industrie üblich, weil der Aufschluß im suspensionsbeschickten Strömungsreaktor dem Aufschluß durch Bedampfung von Schüttgut weit überlegen ist. Durch die gegenüber herkömmlichen Verfahren extrem kurze Zeit des Kontaktes zwischen Furfural und Säure wird darüber hinaus erreicht, daß Polymerisation weitgehend unterbleibt. Von besonderem Vorteil gegenüber den herkömmlichen Furfural-Verfahren ist jedoch, daß das furfuralhaltige Kondensat in völlig feststofffreier Form anfällt. Bei herkömmlichen Verfahren enthält es aus dem Fließbett mitgerissene Rohstoffpartikel, die durch die lange Verweilzeit im Reaktor verharzt und daher extrem klebrig sind. Außerdem ergeben sich bei der Abkühlung des herkömmlichen Kondensats noch zusätzlich zu den Partikeln sehr problematische, wachsartige Ausfällungen, die ebenfalls eine Folge der langen Verweilzeit sind. Alle diese Feststoffe führen zu sehr großen Ablagerungsproblemen und können nur mit Schwierigkeit und großem Aufwand aus dem Kondensat abgetrennt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbare, hohe Ausbeute an Furfural beruht auch auf der explosionsartigen Entspannung der Feststoffpartikel im Entspannungsverdampfer auf unter 760 Torr, vorzugsweise einem Wert zwischen 50 und 200 Torr. Wegen des niedriger als Wasser siedenden Azeotrops im System Furfural/Wasser wird das im Reaktor innerhalb der Feststoffpartikel gebildete Furfural durch azeotrope Entspannung freigesetzt. Durch die Entspannung auf Unterdruck wird eine erhöhte Furfuralkonzentration im Entspannungsdampf erreicht. Dieser Effekt beruht zum einen auf der Tatsache, daß die Gleichgewichtslinie im System Furfural/Wasser mit abnehmenden Druck eine starke Verschiebung zu mehr Furfural im Dampf erfährt. Zum anderen läßt sich durch eine Zwischenkühlung, die im Entspannungsverdampfer, z. B. einem Zyklon entstehende Dampfmenge vermindern, was eine zusätzliche Verschiebung des Furfural-Wasser-Verhältnisses im Entspannungsverdampfer erlaubt.

Die Anreicherung des Entspannungsdampfes mit

Furfural und zwar ohne Einbuße an Ausbeute kann nämlich ganz wesentlich gesteigert werden, wenn die reagierende Suspension vor der Entspannung etwas abgekühlt und dann auf einen Unterdruck entspannt wird. Hierbei wird die Suspension, die den Mischer üblicherweise mit 95°C verläßt, von einer volumetrischen Pumpe durch einen Strömungsreaktor und einen Kühler gefördert, in welchem durch ein Ventil (Überströmventil) ein konstanter, hoher Druck aufrechterhalten wird. Die Injektion von hochgespanntem Wasserdampf in den Eintrittsteil des Strömungsreaktors erhöht die Temperatur bis knapp unter den Siedepunkt und bewirkt die gewünschten Hydrolyse-Reaktionen (Umwandlung von Pentosan in Pentose durch Wasseranlagerung und Umwandlung von Pentose in Furfural durch Wasserabspaltung). Nach Verlassen des Strömungsreaktors wird die Suspension von einem Temperaturniveau zwischen 170 und 230°C, vorzugsweise 210°C bis 230°C, auf 140 bis 200°C abgekühlt. Nach Passieren des Überströmventils gelangt die reagierende Suspension in einen Entspannungsverdampfer (z.B. einen Zyklon), der über einen Kondensator durch eine Vakuumpumpe auf einem mit einem Regler und einem Mikroventil eingestellten Unterdruck gehalten wird, der vorzugsweise zwischen 67 und 267 hPa (50 und 200 Torr) liegt.

Führt man bei einem Verfahren nach Anspruch 1 die Hydrolyse beispielsweise bei 230°C durch und entspannt die reagierende Suspension ohne Zwischenkühlung auf Atmosphärendruck (1 ATM), so ergibt sich ein Verhältnis A für die Furfuralkonzentration des Kondensats zu der Furfuralkonzentration der in den Entspannungsverdampfer einströmenden Suspension von 2,85 und ein Verhältnis B des Furfural-Massenstromes des Kondensats zu dem Furfural-Massenstrom der in den Entspannungszyklon einströmenden Suspension von 0,725. Diese Werte stellen bereits eine erhebliche Verbesserung gegenüber den herkömmlichen Verfahren dar. Durch die Zwischenkühlung ist bei gleichem Verhältnis B von 0,725, das heißt bei gleicher "Entspannungsausbeute", demgegenüber ein Verhältnis A von 4,22 erreichbar, wenn man die bei 230°C reagierende Suspension auf 160°C abkühlt und von diesem Zustand z.B. auf 0,25 ATM 253 hPa (190 Torr) entspannt. Die Furfural-Konzentration des Konzentrats ist in diesem Falle um den Faktor $F = 4,22/2,85 = 1,48$ höher. Diesem Vorteil steht als Nachteil gegenüber, daß bei vorgegebener Kühlwassertemperatur der Kondensator größer sein muß als bei Entspannung auf Atmosphärendruck. Dieser Nachteil wird durch die stark erhöhte Furfural-Konzentration jedoch mehr als aufgewogen.

Unter Inkaufnahme eines gewissen apparativen Aufwandes kann das erfindungsgemäße Verfahren entsprechend Anspruch 2 ausgestaltet und verbessert werden. Durch die zweistufige Kondensation wird zum einen die Furfuralkonzentration erhöht und zum anderen werden Energie und Wasser eingespart durch die Rückführung des heißen Kondensats des ersten Kondensators, das zum Aufbereiten des Rohstoffes z.B. Bagasse in einem Vormischer verwendet wird. Außerdem geht wegen dieser Rückführung kein Furfural verloren.

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Rückstandssuspension von einer volumetrischen Pumpe in eine Entwässerungseinrichtung gefördert. Die Feststoffe fallen dadurch mit sehr geringem Wassergehalt an, und das abgetrennte Prozeßwasser, das die Säure sowie restliches Furfural enthält und noch heiß ist, wird in einen Vormischer zum Einmischen des Rohstoffes rückgeführt. Das

führt zu einer weiteren Einsparung von Energie und Frischwasser. Darüber hinaus wird die Säure fast vollständig rückgeführt.

Eine weitere vorteilhafte Ausbildung des Verfahrens ist nach Anspruch 4 möglich, da bei dieser Verfahrensführung ein großer Teil der in der Rückstandssuspension enthaltene Säure in einem Filter abgetrennt und im Kreislauf zum Anmischen rückgeführt wird. In einem anschließenden Waschvorgang wird die Restsäure mit Wasser so weit aus der Feststoffphase ausgewaschen, daß der Feststoffrückstand praktisch säurefrei anfällt. Dadurch ergeben sich bei einer weiteren Verwendung der Feststoffe im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren keine Probleme. Während die im Filter abgeschiedene Flüssigphase direkt zurückgeführt wird, gelangt das mit Furfural und Säure beladene Wasser zur Abscheidung von Furfural und Wasser sowie zur Aufkonzentration der Säure in eine Verdampfeinrichtung. Die Säure wird dabei so weit aufkonzentriert, daß nach Zugabe der Primärflüssigkeit aus dem Filter die Ausgangskonzentration von ca. 2% wiederhergestellt ist. Da die Säure im Kreislauf geführt wird, muß sie aus einem entsprechenden Vorrat nur in dem Maße ersetzt werden, wie sie sich der Waschung des Feststoffrückstandes entzieht. Durch diesen Verfahrensschritt, d.h., die Nachbehandlung der Feststoffe, werden Kosten gespart und Umwelt- bzw. Abwasserprobleme, wie sie bei den herkömmlichen Verfahren durch die säurebeladenen Feststoffe gegeben sind, minimiert.

Für einen kontinuierlichen Prozeß ist eine Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Anspruch 5 vorteilhaft, weil dadurch eine im Dauerbetrieb mögliche, allmähliche Anreicherung mit nichtflüchtigen Fremdstoffen, insbesondere mit Zucker und langsam entstehenden Furfuralpolymerisation infolge der Rückführung sicher vermieden wird.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Vorrichtung nach Anspruch 5 vorgesehen. Durch die Herstellung einer pumpfähigen Suspension aus vorzerkleinertem Rohstoff und wäßriger Schwefelsäure in einem geeigneten Mischer ist es möglich, den Strömungsreaktor auf einfache Weise mittels einer dazwischengeschalteten volumetrisch arbeitenden Pumpe, z.B. einer Exzentrerschneckenpumpe, so zu beschicken, daß die Verweilzeit im Strömungsreaktor entsprechend den sich aus den eingesetzten Rohstoffen ergebenden Bedingungen eingestellt und geregelt werden kann und den für die gewählte Reaktionstemperatur erforderlichen Optimalwert erhält. Der Druck im Strömungsreaktor wird mit einem unmittelbar oder über eine kurze Leitung nachgeschalteten Ventil eingestellt und geregelt, das mit einem Entspannungsverdampfer verbunden ist. Das Dampfgemisch aus Furfural und Wasser wird entweder direkt oder über einen Kondensator zur weiteren Behandlung in bekannter Weise der Destillation zugeführt.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht vor, dem Strömungsreaktor bzw. Entspannungsverdampfer einen Trommelfilter nachzuschalten, in dem die Rückstandssuspension zuerst entfeuchtet und anschließend gewaschen wird. Wird ein solcher Trommelfilter nach einer Weiterbildung der Erfindung einem herkömmlichen Reaktor nachgeschaltet, braucht nicht mehr entfeuchtet zu werden, da die Feststoffphase in diesem Falle schon relativ trocken anfällt. Nach dem Abtrennen der Waschflüssigkeit erhält man so einen nahezu säurefreien Feststoffrückstand, der ohne Schwierigkeiten gelagert oder weiterverarbeitet

werden kann.

In einer besonderen Ausgestaltung der Vorrichtung sind alle produktführenden Teile, die der hohen Temperatur ausgesetzt sind, aus einer Nickel-Kupfer-Knetlegierung (Cu 28—34%; Fe 1,0—2,5%; Mn 0—2,0%; Si 0—0,5%; Al 0—0,5%; C 0—0,16%; S 0—0,16%; S 0—0,24%; (Ni + Co) mindestens (63,0%) ausgeführt oder mit einer solchen ausgekleidet.

Drei Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in dem in den Fig. 1 und 3 skizzierten Prozeßschemata dargestellt und im folgenden näher beschrieben, wobei auf die Darstellung von Details, die dem Fachmann geläufig sind, wie z.B. Meß- und Regelanrichtungen, verzichtet wurde.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Verfahrensführung mit Nachbehandlung der Rückstandssuspension aus dem Entspannungsverdampfer,

Fig. 2 eine Verfahrensführung mit Zwischenkühlung der Suspension vor Eintritt in den Entspannungsverdampfer,

Fig. 3 eine Verfahrensführung mit zweistufiger Kondensation und Entwässerung der Rückstandssuspension.

Bei einer Verfahrensführung entsprechend Fig. 1 wird vorzerkleinerter Rohstoff, z.B. durch Pressen entwässerter Holzschliff, über die Zuleitung 14 in einen Mischer 1 eingebracht und mit einer über die Leitung 15 zugeführten, etwa 2%-igen Schwefelsäure vermischt. Mittels einer volumetrischen Pumpe 2, z.B. einer Exzentrerschneckenpumpe, wird die so erzeugte Suspension abgezogen und gelangt in den Strömungsreaktor 3, z.B. eine Rohrschlange, wo durch das Ventil 4 ein konstanter Druck aufrechterhalten wird. Injektion von über die Leitung 16 zugeführtem, hochgespanntem Dampf in den Strömungsreaktor 3 erhöht die Temperatur auf das Reaktionsniveau von beispielsweise 230°C und bewirkt den beschleunigten Ablauf der Reaktionen entsprechend den Gleichungen (1) und (2). Der Strömungsreaktor 3 ist so bemessen, daß sich bei dem durch die volumetrische Pumpe 2 bewirkten Durchsatz und bei der gewählten Temperatur die maximal mögliche Umsetzung ergibt. Nach Passieren des Ventils 4 gelangt die Suspension in einen bei Atmosphärendruck betriebenen Entspannungsverdampfer 5. Der dort gebildete Dampf besteht aus Wasser und Furfural. Dieser wird dem Kondensator 6 über die Dampfleitung 17 zugeführt und dort verflüssigt. Das Kondensat (eine Mischung aus Furfural und Wasser) wird in dem Behälter 7 gesammelt und über die Ableitung 18 der üblichen Destillation zugeführt. Bei einer Entspannung von 230°C auf 100°C und typischen Furfural-Konzentrationen gehen etwa 70% des in den Entspannungsverdampfer 5 eingeleiteten Furfurals in die Dampfphase über. Der Rest gelangt mit der Rückstandssuspension über die Leitung 19 in einen Trommelfilter 8, wo zunächst der größte Flüssigkeitsanteil abgetrennt und mit der Pumpe 9 dem Mischer 1 zugeführt wird. Der so entfeuchtete Feststoff wird anschließend in demselben Trommelfilter 8 mit über die Leitung 20 eingespeistem Wasser gewaschen und über den Feststoffrückstandsabzug 21 abgeführt, was vorzugsweise mit einer nicht dargestellten Preßwalze geschieht. Mit der Pumpe 10 wird das sowohl Säure als auch Furfural enthaltende Waschwasser einer aus Dampfabscheider 11, Leitung 22, Pumpe 12 und Heizkörper 13 bestehenden Verdampfeinrichtung zugeführt. In dieser wird die Säure so weit aufkonzentriert, daß nach Zugabe dieser Säure über die Leitung 23 zu der aus dem Trommelfilter 8 kommenden Primärflüssig-

keit die Ausgangskonzentration von etwa 2% wiederhergestellt ist. Die mit Furfural angereicherten Brüden des Dampfabseiders 11 werden über die Leitung 24 dem Kondensator 6 zugeleitet, so daß kein Furfural verlorengeht. Die Kühlwasserzu- und -ableitungen des Kondensators 6 sind mit 25 bzw. 26 und die Dampfzuführung des Heizkörpers 13 mit 42 sowie die Kondensatableitung mit 43 bezeichnet.

Bei einer Verfahrensführung entsprechend Fig. 2 wird pentosanhaltiger, vorzerkleinerter Rohstoff 14, z.B. Bagasse in einem Behälter 1 mit wäßrig-verdünnter Schwefelsäure 15 zu einer breiigen Suspension vermischt. Die Vorzerkleinerung erfolgt vorzugsweise durch eine Rotor-Stator-Maschine ähnlich der in der EU 02 53 139 A1 beschriebenen. Mittels einer volumetrischen Pumpe 2, z.B. einer Exzentrerschneckenpumpe wird diese Suspension in einen beispielsweise als Rohrschlangen ausgeführten Strömungsreaktor 3 gefördert, in den im Bereich des Einlaufes Hochdruckdampf 16 injiziert wird. Die reagierte Suspension aus dem Strömungsreaktor 3 wird in einem Kühler 27 mit Kühlwasserzuführung 28 und Kühlwasserabführung 29 etwas abgekühlt, bevor sie über das Ventil 4 in den vorzugsweise als Zyklon ausgebildeten Entspannungsverdampfer 5 eingeleitet wird. Das Ventil 4, ein Oberströmventil, dient der Einstellung und Aufrechterhaltung des für die vorgegebene Reaktionstemperatur im Strömungsreaktor 3 erforderlichen Druckes. Während der Zyklonunterlauf von einer Pumpe 30, z.B. einer Exzentrerschneckenpumpe, abgezogen und diese Rückstandssuspension über Leitung 31 nachbehandelt wird, werden die stark furfuralhaltigen Entspannungsbrüden über die Leitung 17 abgezogen im Kondensator 6a verflüssigt. Die Kühlwasserzuführung ist mit 25a und die Kühlwasserabführung mit 26a bezeichnet. Das Kondensat sammelt sich im Behälter 7a und wird über Leitung 18 abgezogen. Der Unterdruck im Entspannungsverdampfer 5 und Kondensator 6a wird durch eine Vakuumpumpe 32 auf einem mit dem Regler 33 und dem Ventil 34 einstellbaren Wert gehalten. Die Luftzuführung ist mit 35 und die Luftabführung mit 36 bezeichnet.

Bei einer Verfahrensführung entsprechend Fig. 3 wird dem Mischer 1 eine Suspension aus pentosanhaltigen Rohstoffen, z.B. Bagasse und 2%-iger Schwefelsäure zugeführt. Dieser dient in erster Linie dazu, eine Entmischung vor der Verarbeitung zu verhindern. Die Suspension wird durch eine volumetrische Pumpe 2 aus dem Mischer 1 in den Reaktor 3 gefördert. Dieser Reaktor ist vorzugsweise als Rohrschlange ausgebildet und weist am Eintrittsende eine Zuführung 16 für Hochdruckdampf auf. Durch diesen Dampf wird die Suspension auf beispielsweise 230°C aufgeheizt. Die aus dem Strömungsreaktor 3 austretende, reagierte Suspension wird in dem Wärmetauscher 27 mit Kühlwasserzulauf 28 und Kühlwasserablauf 29 auf beispielsweise 160°C abgekühlt. Durch das Ventil 4, ein Überströmventil, wird der Druck im Strömungsreaktor 3 entsprechend der vorgegebenen Temperatur eingestellt. Nach Passieren des Überströmventils 4 wird die Suspension in dem Entspannungsverdampfer 5, der vorzugsweise als Zyklon ausgebildet ist, auf ca. 190 Torr entspannt. Dies entspricht einer Temperatur von 65°C, bei der der größte Teil des Furfurals durch azeotrope Kavitation explosionsartig frei wird und abgeführt wird. Die Rückstandssuspension wird über eine volumetrische Pumpe 30 einer Entwässerungseinrichtung 39 zugeführt, in der ein Großteil des in dieser Suspension enthaltenen Wassers mit der darin gelösten Schwefelsäure abgetrennt und

über die Leitung 40 rückgeführt wird. Der entfeuchtete Feststoff mit einem Trockensubstanzgehalt von beispielsweise 40% wird über den Abzug 31 abgeführt. Der furfuralhaltige Dampf aus dem Entspannungsverdampfer 5 wird in einen ersten Kondensator 6a geleitet, in dem infolge der höheren Flüchtigkeit des Furfural-/Wasser-Azeotrops eine Aufkonzentration der Dampfphase erfolgt. Die an Furfural relativ arme Flüssigphase aus dem Kondensator 6a wird in einem Behälter 7a gesammelt und über eine Pumpe 41 dem Vormischer 37 zugeführt. Die Restdampfphase aus dem Kondensator 6a wird dem Kondensator 6b zur Verflüssigung zugeführt. Das hier anfallende, an Furfural besonders angereicherte Kondensat wird im Behälter 7b gesammelt und über die Leitung 18 abgezogen. An den Kondensator 6b ist eine Vakuumpumpe 32 angeschlossen, deren Luftabführung mit 36 bezeichnet ist. Die Kühlwasserzu- und -abführungen der beiden Kondensatoren sind mit 25a, 26a bzw. 25b, 26b bezeichnet. In dem Vormischer 37 wird der vorzerkleinerte Rohstoff 14 mit dem aus der Entwässerungseinrichtung 39 stammenden Prozeßwasser, dem Kondensat aus dem ersten Kondensator 6a und der zum Ausgleich der Verluste notwendigen Menge an verdünnter Schwefelsäure 15 gemischt und zu einer Suspension mit noch relativ groben Rohstoffbestandteilen aufbereitet. Diese Suspension wird in einer Rotor-Stator-Maschine (ähnlich der in der EU 02 53 139 A1 beschriebenen) zu einer Suspension mit sehr feinen, gleichmäßig verteilten Rohstoffpartikeln aufbereitet und dem Mischer 1 zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Furfural aus Pentosane enthaltenden Rohstoffen durch Hydrolyse und Dehydrierung in einem sauren Medium, **dadurch gekennzeichnet**, daß vorzerkleinerter Rohstoff mit verdünnter Schwefelsäure als Suspension einem Strömungsreaktor (3) kontinuierlich zugeführt und dort zur Erhöhung der Temperatur mit hochgespanntem Dampf vermischt wird, daß die reagierte Suspension einem Entspannungsverdampfer (5) zugeführt wird zur Abtrennung des gebildeten Furfurals und daß das Wasser-/Furfural-Dampfgemisch aus dem Entspannungsverdampfer (5) direkt oder kondensiert der üblichen Destillation zugeführt wird, daß die Temperatur im Strömungsreaktor (3) zwischen 170 und 230°C, vorzugsweise 210 bis 230°C liegt und daß die aus dem Strömungsreaktor (3) austretende, reagierte Suspension in einem Wärmetauscher (27) auf einen Wert zwischen 140 und 200°C abgekühlt wird, ehe sie durch ein Ventil (4) in den Entspannungsverdampfer (5) eintritt und daß in dem Entspannungsverdampfer (5) ein Druck ≤ 1013 hPa (760 Torr) vorzugsweise zwischen 67 und 267 hPa (50 und 200 Torr) eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Wasser-/Furfural-Dampfgemisch aus dem Entspannungsverdampfer (5) in einem ersten Kondensator (6a) Dampf mit einem erhöhten Furfuralgehalt abgeschieden wird, der in einem zweiten Kondensator (6b) weiter aufkonzentriert wird, während das Kondensat des ersten Kondensators (6a), das noch Furfuralanteile enthält, zur Aufbereitung rückgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Entspannungsver-

dampfer (5) anfallende Rückstandssuspension entwässert wird und das Säure- und Furfuralreste enthaltende Prozeßwasser zur Rohstoffaufbereitung rückgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückstandssuspension des Entspannungsverdampfers (5) in einen Filter (8) gelangt, wo der Feststoff zunächst entfeuchtet und dann mit Wasser gewaschen wird, daß die Entfeuchtungsflüssigkeit direkt und die Waschflüssigkeit nach Eindampfung zum Anmischen von frischem Rohstoff dienen, und daß die Brüden der Waschflüssigkeitsverdampfung ggf. zusammen mit den Brüden des Entspannungsverdampfers (5) direkt oder kondensiert der üblichen Destillation zugeführt werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein geringer, maximal 10% ausmachender Anteil des mit Säure und Furfural beladenen Prozeßwassers abgezweigt und separat destilliert wird.

6. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischer (1) mit Zuführung für Furfural-Rohstoffe (14) und wäßrige Schwefelsäure (15) über eine volumetrische Pumpe (2) mit einem Strömungsreaktor (3) verbunden ist, daß ein Wärmetauscher (27) mit seiner Produkteingangsseite mit dem Strömungsreaktor (3) und mit seiner Produktausgangsseite unter Zwischenschaltung eines Ventils (4) zur Druckeinstellung und -haltung mit einem Entspannungsverdampfer (5) verbunden ist, dem auf der Dampfseite ein Kondensator (6a) und zum Abzug der Rückstandssuspension eine volumetrische Pumpe (30) nachgeschaltet sind.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kondensator (6a) ein zweiter Kondensator (6b) nachgeschaltet ist, daß die Kondensatseite des Kondensators (6a) über einen Kondensatbehälter (7a) mit einem Vormischer (37) verbunden ist, der dem Mischer (1) mit zwischen beiden angeordneter Zerkleinerungseinrichtung (38) vorzugsweise einer Rotor-Stator-Maschine mit ineinander greifenden, Scherflächen bildenden Werkzeugen vorgeschaltet ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Entspannungsverdampfer (5) eine volumetrische Pumpe (30) nachgeschaltet ist, an die sich eine Entwässerungseinrichtung (39) anschließt, die über eine Leitung (40) mit einem Vormischer (37) verbunden ist.

9. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfeuchtung und zum Waschen der Rückstandssuspension aus dem Entspannungsverdampfer (5) diesem über eine volumetrische Pumpe (30) ein Trommelfilter (8) nachgeschaltet ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß alle hohen Temperaturen ausgesetzten, produktführenden Teile aus einer Nickel-Kupfer-Knetlegierung (Cu 28–34%; Fe 1,0–2,5%; Mn 0–2,0%; Si 0–0,5%; Al 0–0,5%; C 0–0,16%; S 0–0,024%; (Ni + Co) mindestens 63,0%) bestehen oder mit einer solchen beschichtet sind.

- Leerseite -

3842825

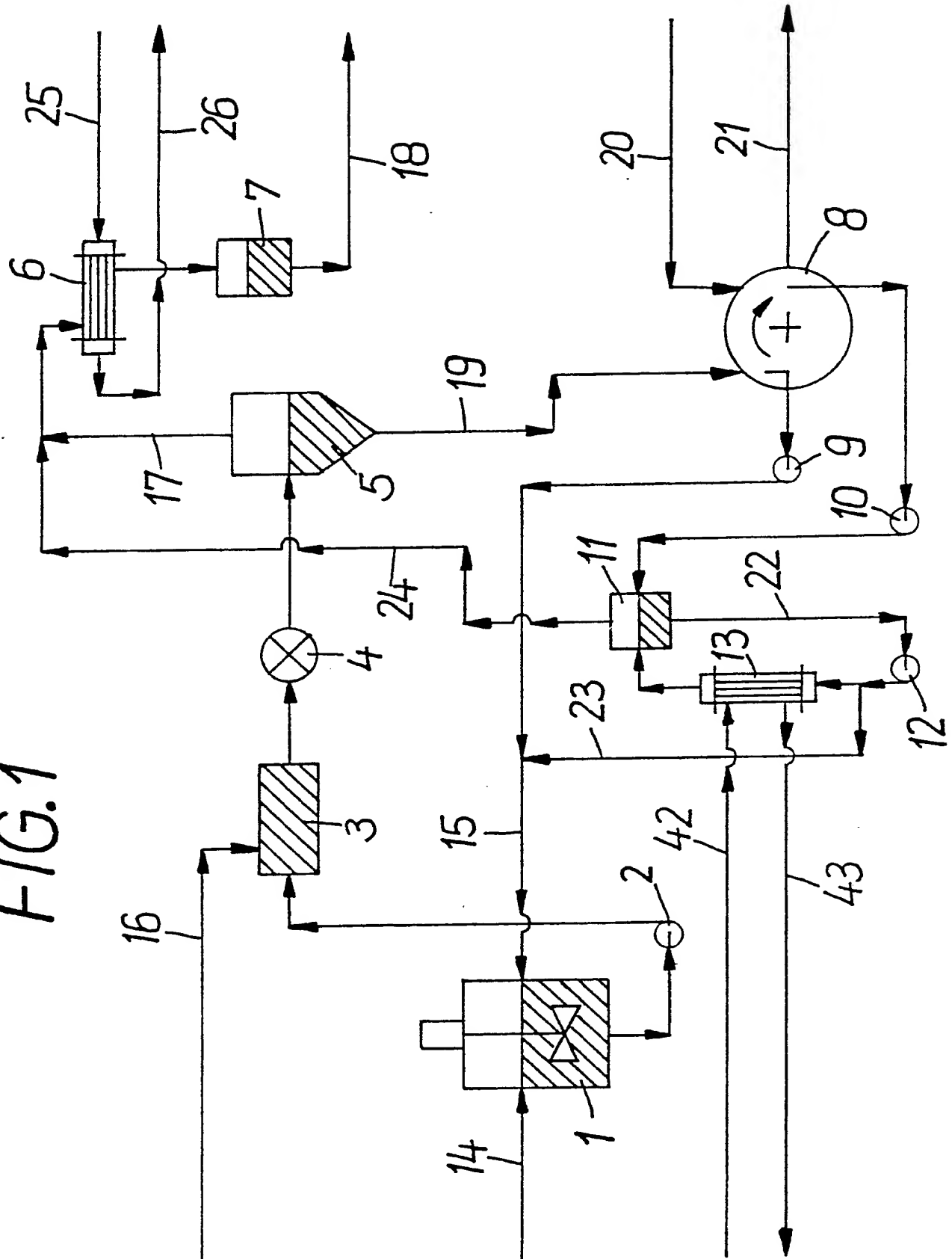
Fig. 1: 21: 21

Nummer:
Cl. 4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

38 42 825
C 07 D 307/50
20. Dezember 1988
20. Juli 1989

2011

FIG. 1



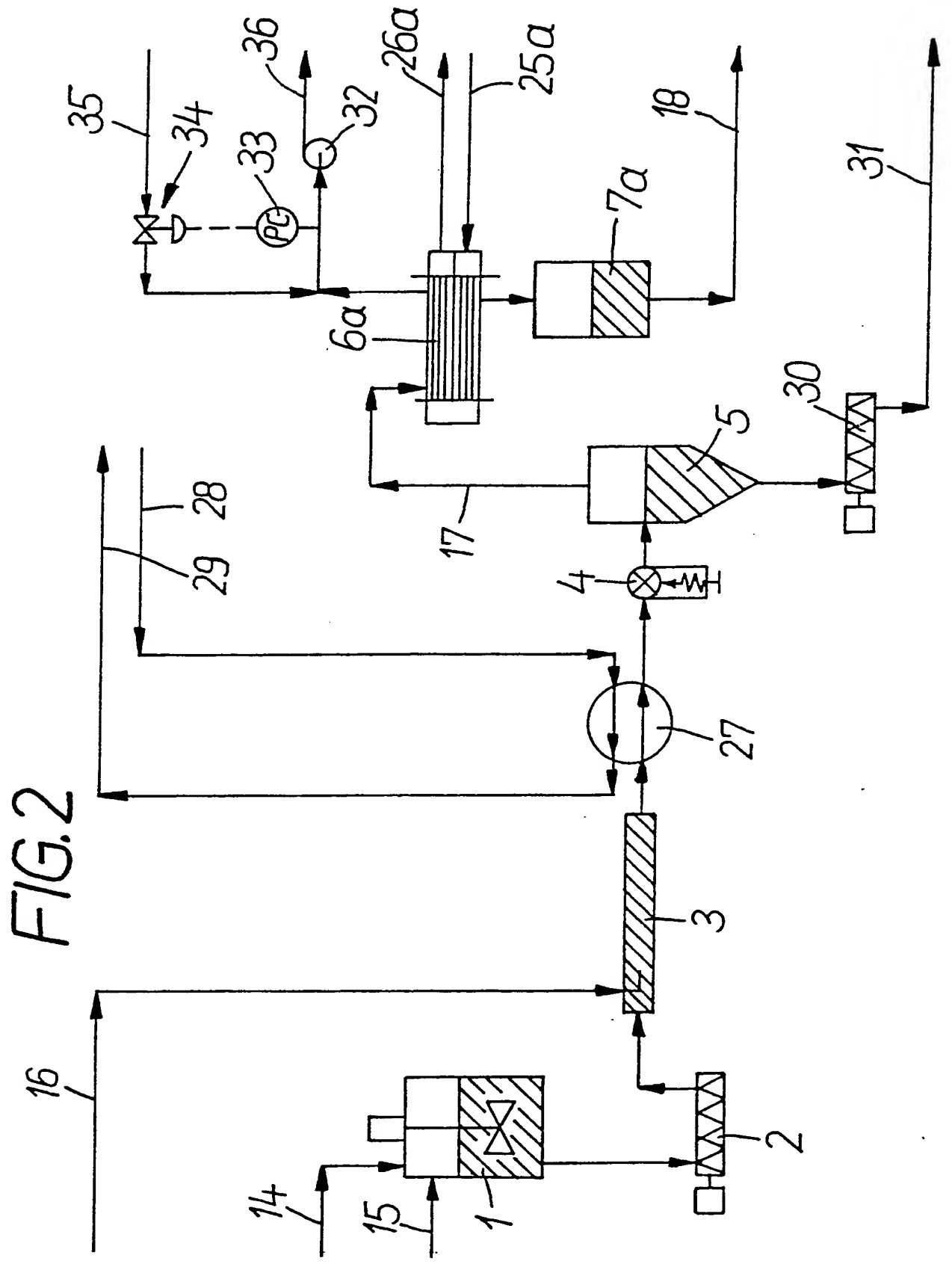
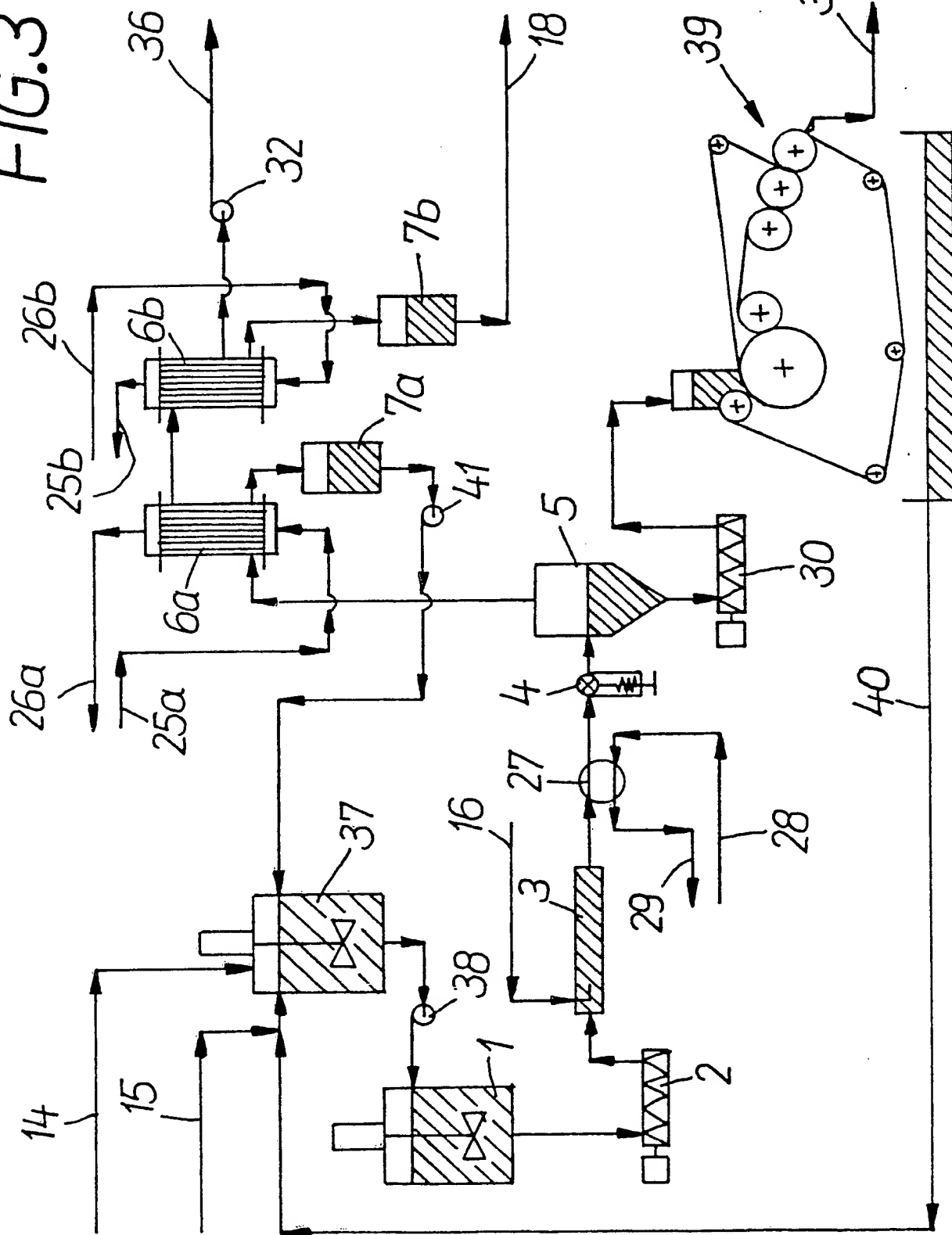


FIG. 3



3842825*23